

⑱ 日本国特許庁 (JP)

⑲ 特許出願公開

⑳ 公開特許公報 (A)

昭57—171797

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 21 H 3/80  
1/46  
3/12

識別記号

庁内整理番号  
7921—4L  
7921—4L  
7921—4L

④ 公開 昭和57年(1982)10月22日  
発明の数 1  
審査請求 未請求  
(全 11 頁)

紙の染色法

① 特 願 昭57—46488

② 出 願 昭57(1982)3月25日

優先権主張 ③ 1981年3月25日 ④ 西ドイツ  
(DE) ⑤ P3111712.0

⑥ 発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン  
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ  
・シラー・シュトラッセ6

⑦ 発 明 者 ウォルフ・ギュンダー  
ドイツ連邦共和国6730ノイシュ  
タット・ワルター・ブルフ・シ  
ュトラッセ25

⑧ 発 明 者 ギュンター・フレイ

ドイツ連邦共和国6701ダンシュ  
タット・シャウエルンハイム・  
マインシュトラッセ13

⑨ 発 明 者 ウエルナー・シュトライト  
ドイツ連邦共和国6719ボーベン  
ハイム・イム・ウオークタール  
11

⑩ 出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ  
フト  
ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
イツヒスハーフェン・カール  
ボツシューストラッセ38

⑪ 代 理 人 弁理士 小林正雄

最終頁に続く

明 細 書

発 明 の 名 称

紙の染色法

特 許 請 求 の 範 囲

1. カチオン性補助剤として、芳香族置換基を有するアルキル化剤とカチオン性高分子電解質との反応により得られる水溶性反応生成物を使用することを特徴とする、水性媒質中でカチオン性補助剤の存在下に酸性染料及び／又は直接染料を用いて紙を染色する方法。
2. アミノアルキル基を含有するカチオン性高分子電解質を使用することを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

ドイツ特許出願公開2458443号明細書によれば、染料として反応性染料を用い、そして補助剤として場合により四級化されたポリアルキレンイミンを用いる染色された紙の製造法

が公知である。この染色は、紙料においても抄紙後でも行うことができる。

カチオン性染料を用いて紙料において染色された充填剤含有紙の染色の両面性を減少し又は除くため、ドイツ特許出願公開2012217号明細書によれば、カチオン性の重合体化合物の存在下に染色を行い、そしてカチオン性染料をカチオン性重合体化合物を添加したのちに紙料に添加することが知られている。しかし紙の染色法のためのこの既知の補助剤は、酸性染料又は直接染料を用いる場合に効果が不十分である。

本発明の課題は、有効なカチオン性補助剤を酸性染料及び／又は直接染料を用いて水性媒質中で紙を染色する方法に利用することができるようにし、これにより染色の乾燥円筒両面性を大部分避けながら紙を高い色濃度で染色することを可能にすることである。

この課題は本発明により、カチオン性補助剤として、芳香族置換基を有するアルキル化剤と

カチオン性高分子電解質との反応により得られる水溶性反応生成物を使用することを特徴とする、水性媒質中でカチオン性補助剤の存在下に酸性染料及び／又は直接染料を用いて紙を染色する方法によつて解決された。

本発明方法によつて特に有効なカチオン性補助剤は、芳香族置換基を有するアルキル化剤及びカチオン性高分子電解質からの水溶性反応生成物を、第2段階においてシアナミドと反応させることにより変性する場合に得られる。

本発明方法のための染料としては、酸性染料又は直接染料ならびに両染料群の混合物が用いられる。これらの群の染料についてはカラーインデックスが参照される。酸性染料は、例えば「カラーインデックス」第1巻第3版、「ザ・ソサエティ・オブ・ダイヤーズ・アンド・カラリスト・アンド・アメリカン・アソシエーション・オブ・テキスタイル・ケミスト・アンド・カラリスト」第1003～1560頁に記載されている。紙の染色に特に適する若干の代

表的な酸性染料の例は、酸性の黄色染料CI 13065及びCI 47035、橙色染料CI 13090、CI 15575及びCI 15510ならびに酸性赤色染料CI 45380及びCI 15620である。直接染料は「カラーインデックス」第2巻2007～2477頁に記載されている。常法により紙の染色に用いられる代表的な直接染料は、黄色直接染料CI 29000、CI 24895、CI 13950、CI 29025、CI 40000、CI 40001及びCI 24890、橙色直接染料CI 40215、CI 40265及びCI 29156、赤色直接染料CI 29175、CI 28160、CI 22120及びCI 25410、青色直接染料CI 23155及びCI 24340ならびに紫色直接染料CI 25410である。

本発明方法に用いられるカチオン性補助剤は水に可溶であり、芳香族置換基を有するアルキル化剤とカチオン性高分子電解質との反応により製造される。好適なアルキル化剤の例は次のものである。ベンジルハロゲンド例えばベンジクロリド、ベンジブロミド及びベンジヨ

ージド、ステロールオキシド、クロルメチルビフェニル及びビスクロルメチルビフェニル例えば4-クロルメチルビフェニル及び4,4'-ビスクロルメチルビフェニル、ならびに $\alpha$ -又は $\beta$ -ハロゲンメチルナフタリン例えば $\alpha$ -クロルメチルナフタリン、 $\beta$ -クロルメチルナフタリン、 $\alpha$ -ブロムメチルナフタリン及び $\beta$ -ブロムメチルナフタリン。アルキル化剤の芳香族置換基は前記の原子団のほか、他の置換基例えば $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基、塩素原子、臭素原子、フエニル基、 $p$ -クロルメチルフェニル基、ヒドロキシメチル基及びクロルメチル基を有することができる。アルキル化剤としては、特に好ましくはベンジクロリドが用いられる。

カチオン性補助剤の製造のための第二成分としては、原則としてすべてのカチオン性高分子電解質が用いられる。好ましくはカチオン性高分子電解質はアミノアルキル基を含有する。カチオン性高分子電解質の例は、少なくとも5個のアミノアルキル基を有するポリエチレンジイミ

ン、ポリビニルアミン、ならびにアンモニア又はアミン特にジアミンもしくはオリゴアミンと1,2-ジクロルエタン、エピクロルヒドリン、ジクロルヒドリンエーテル又は少なくとも2価のアルコールのクロルヒドリンエーテルとの架橋生成物である。

ジクロルヒドリンエーテルは、例えばエピクロルヒドリン2モルと水1モルとの反応により得られる。少なくとも2価のアルコールのクロルヒドリンエーテルはポリグリコール又はポリオールから誘導することができ、それらの分子量は300以下であり、酸触媒（例えば $H_2SO_4$ 又は $BF_3$ ）の存在下に多価アルコール又はポリグリコール中の水酸基1モルあたり1～1.5モルのエピクロルヒドリンを反応させることによつて得られる。

好適なジアミンならびにオリゴアミンの例は次のものである。エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラアミン、

ビスーアミノプロピルエチレンジアミン、テトラエチレンペンタアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、アミノプロピルピペラジン、ジアミノエチルピペラジン及びジアミノプロピルピペラジン。アンモニア及びジアミンもしくはオリゴアミンの架橋生成物の粘度は、40%水溶液中で40000 mPas以下である。

ポリビニルアミンは、例えばビニルホルムアミドをラジカル触媒により重合させ、この重合物を酸性媒質中でけん化することにより製造される。

他のカチオン性高分子電解質は、カルボンアミド基を含有する縮合生成物<sup>に</sup>アルキレンイミン単位がグラフトされているものである。この物質群は、特に4~10個の炭素原子を有するジカルボン酸を、分子中に3~10個の塩基性窒素原子を有するポリアルキレンポリアミンと反応させることにより得られるポリアミドアミンである。

好適なジカルボン酸の例は、こはく酸、マレイ

ン酸、アジピン酸、グルタル酸、コルク酸、セバシン酸又はテレフタル酸である。ポリアミドの製造のためには、ジカルボン酸の混合物例えばアジピン酸及びグルタル酸からの又はマレイン酸及びアジピン酸からの混合物を使用することもできる。特に好ましいものはアジピン酸である。

これらのカルボン酸を、分子中に3~10個の塩基性窒素原子を有するポリアルキレンポリアミン、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラアミン又はジヘキサメチレントリアミンあるいはこれらの混合物と縮合させる。これらのアミンは所望により10重量%以下のジアミン例えばエチレンジアミン又はヘキサメチレンジアミンを含有することができる。

ジカルボン酸とポリアルキレンポリアミンとの縮合は、好ましくは溶剤なしで行われるが、これらの物質に対し不活性な溶剤の中で行うこともできる。縮合は80~200℃の温度で行

われる。反応の際に生成する水は蒸留により系外除去される。縮合は5~12個の炭素原子を有するカルボン酸のラクトン又はラクタムの存在下に行うこともできる。これらの化合物はポリアミドアミン中に組み込まれる。ジカルボン酸1モルあたり0.8~1.4モルのポリアルキレンポリアミンが用いられる。

カルボンアミド基を有する縮合生成物は、アクリル(又はメタクリル)エステルとジアミン<sup>ジアミン</sup>例えばエチレンジアミン及びヘキサメチレン<sup>ジアミン</sup>又はオリゴアミンとの反応によつても得られ、そのほかこの種の化合物は尿素とビスーアミノエチルメチルアミンとの縮合により製造することもできる。

前記のカルボンアミド基を有する水溶性縮合生成物は、それにアルキレンイミン単位を導入することによりカチオン性に変性される。これは簡単には、例えば縮合生成物にアルキレンイミン特にエチレンイミンを、ルイス酸例えば三弗化硼素エーテラート又は硫酸の存在下にグラ

フトさせることにより実施される。グラフト反応においては、カルボンアミド基含有縮合物100重量部に対し20~400重量部好ましくは50~300重量部のエチレンイミンを使用する。この種の生成物は、例えばドイツ特許出願公告2434816号明細書により公知である。

アルキレンイミン基は、アミノアルキル硫酸半エステルとカルボンアミド基含有縮合物とをアルカリ性pH範囲で反応させることによつても製造できる。カルボンアミド基含有縮合物のアミノエチル化は、例えばこの縮合物とβ-アミノエチル硫酸半エステルとの反応によつても可能である。

カチオン性高分子電解質は、芳香族置換基を有するアルキル化剤と完全に又は一部反応させる。カチオン性高分子電解質の少なくとも10%を芳香族置換基を有するアルキル化剤と反応させる。ピペラジン及びエピクロルヒドリンからの反応生成物の場合は、特にカチオン性高分

子電解質の部分的四級化ののち、高分子電解質中の四級化窒素原子の割合は好ましくは30～60%である。

特に有効な補助剤は、芳香族置換基を有するアルキル化剤及びカチオン性高分子電解質からの反応生成物を、第二段階においてシアナミド又はジシアンジアミドあるいはシアナミド及びジシアンジアミドからの混合物により変性する場合に得られる。一部アルキル化されたカチオン性高分子電解質100重量部当たり、1～100重量部好ましくは5～20重量部のシアナミド及び／又はジシアンジアミドが用いられる。この反応は水溶液中で70～100℃の温度で行われる。

本発明方法によれば、紙は前記のカチオン性補助剤の存在下に染色される。その際染色は紙料において、すなわち紙の製造中に行うことが好ましい。この目的で紙料に酸性染料、直接染料又は両群の染料からの混合物及びカチオン性補助剤を添加し、そして常法により抄紙機によ

り紙料を脱水する。この場合は染色された紙が直接に得られる。紙料に紙料サイズ剤を添加する場合には、前記の操作段階と一緒に紙のサイズ剤<sup>ジソグ</sup>を行うことも可能である。染料又はカチオン性補助剤を紙料に添加する順序は染色結果にとって重要でない。用いられる染料及びカチオン性補助剤からの混合物を紙料に添加してもよく、紙料にまず染料を次いでカチオン性補助剤を加え、あるいはまず補助剤を次いで染料を加えてもよい。紙料における紙の染色の場合には、乾燥した紙繊維の重量に対し一般に0.1～10重量%の染料が必要である。カチオン性補助剤は染料に対し10～300重量%好ましくは30～150重量%の量で用いられる。染色操作は、例えば室温ないし約60℃好ましくは20～50℃の広い温度範囲で行うことができる。

しかし抄紙後に紙を染色することもでき、その場合はカチオン性補助剤及び使用する1種又は数種の染料を順次に紙の表面上に、例えば補助剤の噴霧及び続いてサイズプレスにおける染

料の塗布によつて施す。同様に紙をまず紙料中でベンジル化ポリアミドアミンと共に離解し、次いでサイズプレスにおいて染料の水溶液を施すことも可能である。また染料を紙料に添加し、そしてサイズプレスにおいて紙の表面にカチオン性補助剤を施すこともできる。その場合に重要なことは、カチオン性補助剤と組み合わせて染色を行うことだけである。酸性染料により染色した紙を乾燥する際に、実際上しばしば染色の両面性（乾燥円筒両面性）が起こる。これは製造された染色紙の表及び裏において色濃度又は色調が、あるいは色濃度<sup>及び</sup>色調が異なることを意味する。この染色の両面性は通常は紙の品質を著しく減少する。本発明方法によれば、より高い色濃度を有する染色ならびに形成された紙の表及び裏において實際上均一な染色が得られる。

公知方法に対する他の利点は、本発明方法によれば特に酸性染料において、公知方法による場合に比して本質的に改善された染料の保持が

達成されることである。抄紙機の廃水は、既知の補助剤を使用した染色操作の抄紙機廃水に比して約半量又はそれ以下の未利用染料を含有する<sup>にすぎない</sup>。本発明により染色された紙は湿潤性液体例えば水、牛乳、水性アルコール及び石けん溶液の存在において、他の物質例えば紙、食品及び繊維品との接触に際して高いにじみ出し堅牢性を有する。

下記例中の部は重量部であり、%は物質の重量に関する。例中の乾燥円筒両面性の評価についての指示は、下記の実験方法により定めた。

実験室用抄紙機により染色された紙葉を製造し、その際フェルトを張つた90℃の熱い円筒上で湿つた染色紙葉を乾燥する前に、湿つた紙葉のフェルト側に水蒸気を通さないプラスチック製円板を置く。このプラスチック製円板は乾燥の経過中に蒸気遮断器として働くので、水蒸気は横に逃散しなければならない。乾燥円筒両面性は、紙葉から逃散する水蒸気と共に染料が移行することによつて生じるので、この現象は前記

の実験法により特によく観察できる。染色の乾燥円筒両面性において紙はプラスチック製円板の下で一部又は完全に染料が不足する。両面性は、プラスチック製円板で被覆した面における色濃度を、残りの紙葉の色濃度を測定して比較することにより評価した。

乾燥円筒両面性の評価 被覆されていない面に対する色濃度の損失

極めて強い	50～100%
強い	30～50%
明らかに目立つ	15～30%
目立つ	5～15%
なし	0～5%

0～5%の色濃度損失についての評価「なし」は、この程度の色濃度の相違は肉眼により認められないので實際上問題にならないことに相当する。

次いでベンジルクロリド114gを30分間に滴加すると、温度は93℃に上昇する。ベンジルクロリドの滴加終了後、反応溶液をなお30分間90℃に加熱し、蒸留水113gで希釈する。一部ベンジル化されたポリエチレンジアミンの50.3%水溶液が486g得られる。

#### 補助剤3

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、工業用ビベラジン128g及び蒸留水65mlを装入し、80℃の温度に加熱する。次いでフラスコを氷浴により冷却しながらエピクロルヒドリン88gを1時間に滴加し、冷却により温度を80℃に保つ。縮合期間は3～4時間である。粘度4500 mPasの水溶液が得られる。

次いでこの溶液に蒸留水183g及び50%苛性ソーダ水溶液80gを加える。70℃の温度で1時間にベンジルクロリド126gを滴加し、反応混合物をさらに2時間80℃で攪拌する。反応溶液を30℃の温度に冷却し、攪拌下

カチオン性補助剤の製造：

#### 補助剤1

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、分子量1500のポリエチレンジアミンの49.9%水溶液259gを装入し、80～85℃の温度に加熱する。次いで加熱浴を取り去り、ベンジルクロリド114gを30分間に滴加すると、反応混合物の温度が92℃に上昇することが観察される。次いで水38g中のシアナミド38gの溶液を1度に加える。反応混合物を90℃の温度に5時間保持したのち、冷却し、蒸留水101gを加える。一部ベンジル化されかつシアナミドにより変性されたポリエチレンジアミンの水溶液（固形分含量5.1%）が562g得られる。

#### 補助剤2

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、分子量1500のポリエチレンジアミンの49.9%水溶液259gを装入し、85℃の温度に加熱する。

に蒸留水133g及び10.0%蟻酸200gを加える。粘度が33 mPasであるビベラジン樹脂の20%水溶液999gが得られる。塩化物滴定値は1.45 mVal/gで、pHは1.8である。

#### 補助剤4

まずポリアミドアミンを次のようにして製造する。水1044部及びジエチレントリアミン2150部を窒素雰囲気下<sup>気</sup>に室温で混合し、次いで冷却下にアジピン酸2800部を加える。反応混合物を加熱して、最初に添加した水及び縮合の際に生成した水を留去する。水を連続的に留去しながら5時間に塔底温度は170℃になる。樹脂が10以下の酸価を有するようになるまでこの温度に保つ（170℃で約10時間）。樹脂を冷却し、130℃の温度になるとすぐに水3100部を加える。固形分含量6.4%の水溶液が得られる。

こうして得られたポリアミドアミンにエチレンジアミンをグラフトさせる。このためには6.4%樹脂溶液326部に、水70部中の濃硫酸4.5部を加え、80℃の温度に加熱する。よく混合し

ながら5時間に50%エチレンイミン水溶液200部を流入し、次いで反応混合物の温度を2〜3時間80〜90℃に保つ。反応は、p-ニトロベンジルピリジンによりエチレンイミンがもはや検出されなくなつたときに終了する。こうしてエチレンイミンによりグラフトされたポリアミドアミンの50%水溶液が得られる。

このエチレンイミンにより変性されたポリアミドアミンを次のようにしてベンジル化する。50.8%樹脂水溶液192部に水311部を加え、80℃に加熱し、80〜90℃の温度で30分間にベンジルクロリド76部と~~反応させる~~<sup>反応させ</sup>る。ベンジルクロリドの添加終了後、反応溶液をさらに1時間90℃に加熱し、次いで冷却する。エチレンイミンによりグラフトされベンジル化されたポリアミドアミンの30.1%水溶液が得られる。

## 補助剤5

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、分子量4

58のポリエチレンイミンの52.1%水溶液151gを装入し、90℃の温度に加熱する。次いで加熱浴を取り去り、反応混合物にベンジルクロリド84gを20分間に加えると、温度は発熱反応により90℃に保たれる。ベンジルクロリドの添加終了後、反応溶液をさらに30分間90℃に加熱する。次いで蒸留水21g中のシアナミド21gの溶液を反応溶液に1度<sup>に</sup>加え、混合物を90℃で5時間攪拌する。この水溶液を蒸留水89gで希釈すると、ベンジルクロリド及びシアナミドにより変性されたポリエチレンイミンの50%水溶液が366g得られる。

## 補助剤8

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容2ℓの四頸フラスコ中に、分子量860gのポリエチレンイミンの42.4%水溶液507gを装入し、90℃の温度に加熱する。装入物を90℃に加熱したのち、よく混合しながら3時間にスチロールオキシド300gを加える。スチロールオキシドの添加ののち反応溶

30のポリエチレンイミンの50.4%水溶液256gを装入し、85℃の温度に加熱する。加熱浴を取り去つたのち装入物にベンジルクロリド114gを滴加すると、温度は93℃に上昇する。ベンジルクロリドの添加終了後、反応混合物を90℃でさらに30分間攪拌し、次いで蒸留水116gで希釈し、冷却する。固形分含量50.1%の一部ベンジル化されたポリアミドアミンの水溶液が485g得られる。

## 補助剤6

補助剤5に記載の方法により、分子量1500のポリエチレンイミンの49.9%水溶液259gをベンジルクロリド228gで四級化する。四級化反応の終了後、反応混合物に蒸留水227gを加えると、固形分含量49.6%の一部ベンジル化されたポリエチレンイミンの水溶液が713g得られる。

## 補助剤7

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、分子量2

液をさらに1時間90℃に加熱し、次いで冷却し、蒸留水223gを加える。スチロールオキシドにより変性されたポリエチレンイミンの50.2%水溶液が1028g得られる。

## 補助剤9 (技術水準)

攪拌器、還流冷却器、温度計及びガス導入管を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、分子量860のポリエチレンイミンの48.3%水溶液267gを装入し、85℃の温度に加熱する。次いでこの溶液中にエチレンオキシド45gを85℃で4時間に導入し、エチレンオキシドの添加終了後混合物を85℃でさらに1時間攪拌し、溶液を蒸留水44gで希釈する。エチレンオキシドにより一部変性されたポリエチレンイミンの50%水溶液が364g得られる。

## 補助剤10 (技術水準)

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容1ℓの四頸フラスコ中に、分子量1500のポリエチレンイミンの49.9%水溶液259gを装入し、30℃に加熱する。この温

温度が50℃を越えないようにして、度に達したのち、ジメチル硫酸378gを2時間に滴加する。ジメチル硫酸の添加ののち、50℃の温度でさらに1時間攪拌し、次いでさらに30分間80℃に加熱する。ジメチル硫酸により変性されたポリエチレンイミンの水溶液が630g得られる。

#### 補助剤11 (技術水準)

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容2ℓの四頸フラスコ中に、分子量1500のポリエチレンイミンの49.9%水溶液202gを装入し、攪拌下に45℃に加熱する。攪拌下にジメチル硫酸266gを2時間に、反応温度が45～50℃になるように時々冷却しながら滴加する。次いで48.5%苛性ソーダ水溶液174gの滴加により混合物を中和する。反応混合物を90℃に加熱し、この温度でジメチル硫酸324gを前記と同じ条件下で添加する。過剰のジメチル硫酸を48.5%苛性ソーダ水溶液19gで中和したのち、混合物をさらに3時間90℃に加熱する。ジメチル硫酸によ

効物質を20%含有する。

#### 補助剤13

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容2ℓの四頸フラスコ中に、N,N'-ビス-(3-アミノプロピル)-エチレンジアミン349g及び蒸留水497gを装入し、80℃に加熱する。1時間にエビクロルヒドリン148gを滴加し、フラスコの冷却下に反応温度を80～85℃に保つ。塩化物滴定値は1.66mg当量/gである。次いでこの溶液にベンジルクロリド508gを、冷却下に80℃で1時間に滴加し、混合物を80℃で2時間後反応させる。有効物質含量66.7%を有する樹脂水溶液が1502g得られる。塩化物滴定値は3.77mg当量/gである。

#### 補助剤14

内容1ℓの四頸フラスコ中で、66.7%の補助剤13の溶液750gを90℃の温度で蒸留水50g中のシアナミド50gの溶液と反応させる。反応は90℃で5時間後に終了する。次

四級化されたポリエチレンイミンの水溶液が984g得られる。

#### 補助剤12

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容4ℓの四頸フラスコ中に、アミノエチルピペラジン623g及び蒸留水718gを装入し、80℃に加熱する。この温度で冷却下にエビクロルヒドリン444gを3時間に滴加したのち、反応混合物を塩化物滴定値が2.68mg当量/gになるまで、さらに4時間80～85℃に保つ。

このアミノアルキルピペラジン-エビクロルヒドリン樹脂369g(有効物質43.9%)に蒸留水201g及び50%苛性ソーダ水溶液80gを加える。次いで80℃の温度で1時間にエビクロルヒドリン126gを滴加し、反応混合物を90℃でさらに2時間攪拌する。塩化物滴定値は2.77mg当量/gである。反応溶液に蒸留水437g及び100%蟻酸420gを加える。この溶液は2.66のpH値を有し、有

いで蒸留水218gを加えると、シアナミドにより変性されベンジル化されたアミン-エビクロルヒドリン樹脂の49.9%水溶液が1068g得られる。

#### 補助剤15

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容2ℓの四頸フラスコ中に、テトラエチレンペンタアミン378g及び蒸留水581gを装入し、80℃に加熱する。この温度で30分間にジクロルヒドリンエーテル203gを冷却下に滴加し、混合物を80℃で13時間反応させる。塩化物滴定値は1.76mg当量/gである。次いでこの溶液にベンジルクロリド630gを冷却下に1時間滴加し、反応温度をさらに6時間80℃に保つ。反応終了後、塩化物滴定値は3.92mg当量/gである。カチオン性補助剤15の66.1%水溶液が1790g得られる。

#### 補助剤16

攪拌器、還流冷却器、温度計及び滴下漏斗を備えた内容2ℓの四頸フラスコ中で、カチオン

性補助剤15の溶液896gを90℃に加熱し、蒸留水63g中のシアナミド63gの溶液を1度に加える。反応混合物を90℃に5時間加熱し、次いで蒸留水327gを加える。カチオン性補助剤16の50%水溶液が1349g得られる。

#### 実施例1

叩解度がそれぞれ35°SRの漂白されたクラフトパルプ(松)70g及び漂白亜硫酸パルプ(ぶな)30gを、0.5%紙料懸濁液に離解する。この懸濁液に酸性橙色染料CI15510の1.0gを1%水溶液の形で添加する。染料を懸濁液中で均質化したのち、なお10分後に補助剤1を0.33g添加し、懸濁液をさらに10分間攪拌する。この懸濁液からフランク社の実験室用抄紙機により、坪量80g/m<sup>2</sup>の紙葉を製造し、そして流出する水の試料を採取する。繊維及び微細物質を遠心分離したのち、排水の染料含有量を調べる。これは用いた染料の14%を含有する。

#### 実施例2

叩解度50°SRの木屑パルプ(松)を0.5%水性紙料懸濁液に離解し、酸性橙色染料CI15510の1gを1%水溶液の形で加える。次いで補助剤1の溶液0.33gならびにさらに紙のサイズのため乾燥染料に対し0.6%の樹脂サイズ及び3%のみようばんを加える。次いで実験室用抄紙機により坪量80g/m<sup>2</sup>の紙葉を製造する。排水中には使用した染料の6%が存在する。この紙葉の染色は均一な無地染めを示し、乾燥円筒両面性を全く示さない。

#### 比較例3

実施例2と同様にして、ただし補助剤1の不在において操作すると、排水中には使用した染料の53%が検出される。染色は均一であるが、顕著な乾燥円筒両面性を示す。

#### 実施例3

叩解度がそれぞれ35°SRの漂白されたクラフトパルプ(松)70g及び漂白亜硫酸パルプ(ぶな)30gを、0.5%紙料懸濁液に離解す

染色された紙の乾燥円筒両面性を調べるため、2枚の吸収紙の間の湿った紙を、フェルト被覆された90℃の熱い円筒上で回転しないで10分間に乾燥する。湿った紙のフェルトに面する側に直径5cmのプラスチック製円板を置く。紙葉の染色はいずれの場合にも均一な無地染めを与え、そして円筒両面性を示さない。

#### 比較例1

実施例1と同様にして染色を行い、ただしカチオン性補助剤の不在において操作すると、排水中には使用した染料の95%が検出される。この紙の染色はきわめて薄く、不均一な染めを示し、円筒両面性がきわめて強い。

#### 比較例2

実施例1と同様にして染色を行い、ただし補助剤1の代わりに、ベンジルクロリドと反応させていない分子量1500のポリエチレンイミンを用いると、排水中には使用した染料の32%が検出される。この紙の染色は均一であるが、紙の両面性は明らかに顕著である。

る。この懸濁液に赤色直接染料CI28160の1gを1%水溶液の形で添加する。染料を懸濁液中で均質化したのち、補助剤1を0.7g加える。次いで懸濁液をさらに10分間攪拌し、実施例1と同様にして実験室用抄紙機により紙葉に加工する。排水中には使用した染料の3%が存在する。染色された紙のにじみ出し堅牢性をDIN53991第1頁により試験すると、下記の結果が得られた。

蒸留水	4～5
1.5%酢酸	4
0.5%石けん溶液	3～4

#### 比較例4

実施例3と同様にして、ただし補助剤1の不在において操作すると、排水中には使用した染料の18%が存在する。DIN53991第1頁によりにじみ出し堅牢性を測定すると、下記の結果が得られた。



蒸留水	2
1.5%酢酸	2
0.5%石けん溶液	1

使用する。そのほか第1表には排水中の染料の含有量(使用した染料に対する)もあわせて示す。

## 実施例4

叩解度がそれぞれ35°SRの漂白されたクラフトパルプ(松)70g及び漂白亜硫酸パルプ(ぶな)30gを0.5%紙料懸濁液に離解する。この懸濁液に補助剤1を0.33g加え、懸濁液を10分間均質化する。次いで橙色酸性染料CI 15510の1gを1%水溶液の形で加え、混合物を10分間均質化し、実験室用抄紙機により紙葉を製造する。この場合は実施例1とほとんど同じ堅牢性において約15%だけ色濃度の高い染色が得られる。排水は使用した染料の14%以下を含有する。

## 実施例5

実施例1と同様に操作し、ただし補助剤1の0.33gの代わりに第1表に示す量の補助剤、ならびに他の第1表に示す補助剤を表中の量で

第 1 表		
補助剤名	使用した染料に対する補助剤の%	廃水中の染料の%
1	25	40
1	50	16
1	100	11
1	175	6
2	25	38
2	50	23
2	100	10
2	175	4
3	25	39
3	50	15
3	100	6
3	175	4
4	25	45
4	50	21
4	100	11
4	175	5
5	50	24
6	50	26

7	50	23
8	50	28
12	50	29
13	50	27
14	50	28
15	50	24
16	50	26

## 比較例5

実施例1と同様にして、ただし補助剤1の不在において操作し、補助剤として分子量1500又は860のポリエチレンジイミンを用いると、第1表に示す補助剤を用いた場合に比して、排水中の染料含有量は約2倍になる。本発明により用いられるカチオン性補助剤と比較して、これらのポリエチレンジイミンの場合はより多量に用いても、染料保有はさうに決定的には改善されない。

第 2 表

補 助 剤 名	使用した染料に対 する補助剤の%	廃水中の 染料の%
ポリエチレンイミン、分子量1500	25	69
"	50	40
"	100	23
"	175	19
ポリエチレンイミン、分子量860	25	59
"	50	30
"	100	18
"	175	16

## 実施例 6

実施例 1 と同様に操作し、ただし第 3 表に示す補助剤を表中に示す量で用いる。この実施例は、本発明による補助剤を用いると、公知の補助剤を用いる場合に比して紙葉の一定の色濃度がより迅速に得られることを示す。染色された紙の色濃度はその反射率曲線から定められる。

## 比較例 6

実施例 1 と同様に操作し、ただし本発明による補助剤 1 の代わりに、芳香族基を有しないアルキル化剤を用いて製造した補助剤 9 ~ 11 を用いると、実験室用抄紙機の廃水には本発明による補助剤を用いた場合よりも明らかに高い染料含有量が認められる。このことは第 1 表及び第 5 表に示す結果の比較により明らかになる。

第 4 表

補助剤名 (技術水準)	使用した染料に対 する補助剤の%	廃水中の 染料の%
9	50	42
9	100	26
10	50	27
10	100	31
11	50	44
11	100	28

本発明による補助剤を~~使用された~~染料に対し一定濃度で用いて得られた色濃度をそれぞれ 100 とし、そしてベンジルクロリドと反応させていない本発明による補助剤にそれぞれ対応する前段物<sup>質</sup>を用いた場合に得られた色濃度と比較する。

第 3 表

補 助 剤 名	染料に対する 補助剤の%	紙葉の相対 色濃度
1	50	100
ポリエチレンイミン、分子量 1500	50	70
2	50	100
ポリエチレンイミン、分子量 860	50	60
3	50	100
ビベラジン及びエピクロルヒドリン からの反応生成物	50	65

## 実施例 7

補助剤 4 の製造において窒素原子 1 当量あたり 0.6 モルのベンジルクロリドの代わりに、

- a) 窒素原子 1 当量あたり 0.1 モルのベンジルクロリド (補助剤 4a)、
- b) 窒素原子 1 当量あたり 0.2 モルのベンジルクロリド (補助剤 4b)、
- c) 窒素原子 1 当量あたり 0.3 モルのベンジルクロリド (補助剤 4c)、

を用いて反応させ、そして補助剤 1 の代わりにこれらの補助剤について実施例 1 と同様にして試験すると、第 5 表に示す結果が得られる。

第 5 表

補 助 剤 名	使用した染料に対 する補助剤の%	廃水中の 染料の%
4a	100	24
4b	100	15
4c	100	10

第1頁の続き

⑦発明者    ロルフ・フィーケンチャー  
              ドイツ連邦共和国6700ルードウ  
              イツヒスハーフ・エン・フオ  
              ン・シュテフアン・シュトラ  
              セ27

⑧発明者    クラウス・ヴルツ  
              ドイツ連邦共和国6715ラムプス  
              ハイム・ゲロルフシュトラ  
              セ  
              9